

## СИНТЕЗ И ПЕРЕРАБОТКА ПОЛИМЕРОВ И КОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ

УДК 541.6:620+547.362+539.4

## ВЛИЯНИЕ ДИАЦЕТИЛЕНОВОЙ ГРУППЫ НА СВОЙСТВА ТРЕХМЕРНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Ю.М. Сивергин, профессор, С.М. Киреева, старший научный сотрудник

Институт химической физики РАН, Москва, 119991 Россия

\*Автор для переписки, e-mail: [oligoacrylate@chph.ras.ru](mailto:oligoacrylate@chph.ras.ru)

Описаны синтез и исследование олигомеров бис(метакрилоилокси-1-гексаметилен-6-окси)-орто-фталоида (МГМ-о-Ф) и его аналога, содержащего в олигомерном блоке сопряженные тройные связи – бис(метакрилоилокси-1-гекса-2,4-диин-6-окси)-орто-фталоида (МГД-о-Ф), комплекс свойств полимеров на их основе. Полимеризация МГД-о-Ф обуславливает образование битрехмерного полимера, содержащего в остоле сетку полиметакрилатных цепей и сетку с системой сопряженных связей, заметно влияющей на комплекс свойств его полимера.

**Ключевые слова:** бис(метакрилоилокси-1-гексаметилен-6-окси)-орто-фталоид, бис(метакрилоилокси-1-гекса-2,4-диин-6-окси)-орто-фталоид, битрехмерный полимер, релаксационные свойства, термодеструкция.

## Введение

Олигоэфиракрилаты (ОЭА), помимо традиционных областей использования (связующие, анаэробные герметики и др.) [1, 2], нашли применение в оптической волоконной технике, в производстве растров и линз, в микролитографии и др. Расширение областей использования ОЭА стимулируется посредством синтеза ОЭА новой химической природы.

В настоящей работе мы рассмотрим влияние диацетиленовой группы (ДА), входящей в олигомерный блок молекулы ОЭА (в дальнейшем эти соединения мы будем называть ДАОЭА). Соединения класса полимеризационноспособных ДАОЭА впервые были синтезированы в 1985–1986 г.г. Направление синтеза ДАОЭА, особенностей их трехмерной полимеризации и комплекса свойств как ДАОЭА, так и их полимеров получило развитие в серии работ [3–11 и др.]. Были отработаны методики синтеза ДАОЭА, синтезированы и изучены диметакрилаты и диакрилаты на основе диолов 1,6-гекса-2,4-диин, 1,8-окта-3,5-диин, 1,10-дека-4,6-диин и др., содержащие в олигомерном блоке карбонатные, алкановые, ароматические и др. группы; исследована брутто-кинетика трехмерной полимеризации ДАОЭА и синтезированы их полимеры, проанализированы структурные, механические, термические и иные свойства полимеров ДАОЭА [3–11].

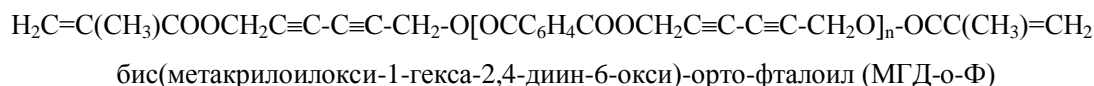
Был выявлен эффект – 20–30-кратное возрастание (по сравнению с полимерами ОЭА, не содержащими ДА-группу) скорости горения полимеров ДАОЭА с определенной долей тройных связей. Установлены высокие значения мо-

дуля упругости (~ 7–8 ГПа) для некоторых типов полимеров ДАОЭА. Авторы работы [12] также получили высокие значения модуля для полимера 1,6-диакрилоил-2,4-гексадиин и разработали композитные материалы на его основе с модулем упругости 54.3 ГПа и твердостью по Виккерсу 244–282 единиц. В [13] синтезировали 1,8-диметакрилоилокта-3,5-диин и его полимер, описали их некоторые свойства и высказались о возможности их применения для оптических целей. Для практического применения определенный интерес могут также представить моно-(мет)акрилатные ДА-содержащие мономеры и полимерные материалы на их основе, описанные в работах [13–18]. Углублению понимания особенностей системы сопряженных связей (эволюция электронной структуры, основные состояния синглет поляронных пар, кристаллы с системой сопряженных связей, информация об изменениях молекулярной структуры образцов в процессах топохимической полимеризации диацетиленовых мономеров и др.) способствуют работы [19, 20].

В данной работе мы представим результаты сравнительного исследования одного из представителей ДАОЭА и его аналога, не содержащего ДА-группы.

## Экспериментальная часть

Синтез исследуемых соединений осуществляли методом неравновесной конденсационной теломеризации [2] по трем разным методикам, отличающимся между собой порядком загрузки реагентов. Полагали, что структурные формулы синтезированных олигомеров имеют вид:



Физико-химические характеристики и предложенные выше структурные формулы синтезированных олигомеров были подтверждены методами ИК- и ЯМР-спектроскопии. ЯМР-спектры  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  растворов МГМ-о-Ф и МГД-о-Ф в дейтерированном ацетоне снимали на ЯМР-спектрометре АМВ-400 на частотах 400.16 и 100.6 МГц. Значения химических сдвигов в  $\delta$ -шкале измеряли относительно ТМС. Плотность олигомеров определяли пикнометрическим методом, а полимеров – методом титрования. С целью более глубокого проникновения в механизм и кинетику реакции был осуществлен последовательный отбор проб в процессе синтеза с последующим гель-хроматографическим анализом этих проб. Хроматографический анализ синтезированных продуктов выполняли на гель-хроматографе ГПХ Waters с рефрактометром и УФ-детекторами (25.4), используя стандартные ультра-стирологелевые колонки пористостью 100, 500 и 1000 Å (скорость подачи растворителя ТГФ 1 мл/мин,  $T = 298\text{ K}$ ). Полимеризацию исходных олигомеров проводили при комнатной температуре, используя в качестве инициатора полимеризации окислительно-восстановительную систему – гидроперекись кумола (0.4–0.7 мас. %) – раствор пятиокиси ванадия в трибутилфосфате (0.1–0.2 мас. % раствора). Полученные образцы подвергали термообработке при 380–420 К в течение 6–16 ч.

Динамические механические свойства образцов полимеров исследовали на низкочастотном акустическом спектрометре (частота равна 4 Гц) в интервале температур 90–400 К, а их механические свойства изучали с помощью универсальной машины типа ТТ-ДМ-Л при скорости деформации 0.007–0.009 мин<sup>-1</sup> (одноосное растяжение) и 0.05–0.09 мин<sup>-1</sup> (одноосное сжатие). Адгезионные характеристики (предельное напряжение при сдвиге и на отрыв) определяли при скорости деформирования 1 мм/мин на этой же машине. Термогравиметрический анализ полимеров осуществляли на дериватографе фирмы МОМ в интервале температур 290–1000 К при скорости нагревания 10 град./мин.

#### Результаты и их обсуждение Олигомеры МГД-о-Ф и МГМ-о-Ф

Изменение последовательности загрузки реагентов в процессе синтеза как МГМ-о-Ф, так и МГД-о-Ф, заметно влияет на молекулярный состав конечного продукта, молекулярно-массовое распределение и полидисперсность. Из сравнения этих параметров исследуемых продуктов ОЭА выявилось, что оптимальной методикой синтеза является следующий вариант загрузки реагентов в реактор: раствор гликоля и катализатора в метиленхлориде с последующим добавлением по каплям смеси хлорангидридов метакриловой (ХМАК) и ортофталевой кислот (ДХАФК).

Анализ методом гель-хроматографии показал, что в случае МГД-о-Ф-н доля продукта с  $n = 1$  составляет 0.22, с  $n = 2$ –0.21, доля смеси МГД-о-Ф с  $n = 3$ –8 равна 0.35, причем, с ростом величины « $n$ » доля таких соединений уменьшается. Доля с  $n = 0$  равна 0.15. Средние значения  $M$  продукта МГД-о-Ф равны  $M_n = 541$  и  $M_w = 757$ , коэффициент полидисперсности равен 1.4. Для продукта МГМ-о-Ф-н доля с  $n = 1$  равна 0.18, с  $n = 2$ –0.16, доля смеси продуктов с  $n = 3$ –6 – 0.37, доля с  $n = 0$  (МГ) составляет 0.12. Средние значения  $M_n = 434$  и  $M_w = 522$ , коэффициент полидисперсности равен 1.2. Было установлено, что реакционная способность ХМАК выше таковой ДХАФК и скорость реакции (ХМАК+амин  $\rightarrow$  [комплекс]+гликоль  $\rightarrow$  продукт) выше. Протекание в реакционной системе конкурирующих реакций обуславливает образование полидисперсного продукта и влияет на его молекулярно-массовый состав.

Показатель преломления МГД-о-Ф  $n_D^{20} = 1.559$ , МГМ-о-Ф  $n_D^{20} = 1.509$ . Оба олигомера являются жидкими продуктами либо светло-желтого (МГМ-о-Ф), либо красного (МГД-о-Ф) цвета. Плотность МГД-о-Ф  $\rho_{20} = 1.250\text{ г/мл}$ , МГМ-о-Ф  $\rho_{20} = 1.122\text{ г/мл}$ . Усадка олигомеров МГД-о-Ф и МГМ-о-Ф равна 6.2 и 6.3%, соответственно.

Снятые ИК-спектры олигомеров МГД-о-Ф и МГМ-о-Ф подтверждают ожидавшуюся усредненную структуру этих продуктов, но не позволяют различить отдельные соединения в смеси олигомергомологов, так как группы, входящие в молекулы отдельных соединений, имеют одинаковую химическую природу и лишь обуславливают уширение сигнала. В табл. 1 приведены полосы поглощения для функциональных групп, характерных для олигомеров МГД-о-Ф и МГМ-о-Ф. Помимо сигналов, указанных в табл. 1, для МГД-о-Ф характерны следующие сигналы: 1720, 1594, 1573, 1483, 1442, 1376, 1253, 1123, 1100, 1055, 1028, 974, 940, 700, 653 см<sup>-1</sup>, отвечающие различным формам колебаний других групп молекулы МГД-о-Ф. В случае МГМ-о-Ф такие сигналы следующие: 1720, 1602, 1580, 1483, 1460, 1448, 1299, 1173, 1126, 1075, 1042, 1020, 982, 958 см<sup>-1</sup>.

Отнесение спектральных линий  $^1\text{H}$ -ЯМР было выполнено по характеристическим значениям химического сдвига, мультиплетности и по их интегралам, соответствующим относительному содержанию протонов данного типа (табл. 2).

Результаты исследования МГМ-о-Ф и МГД-о-Ф методом ЯМР подтвердили соответствие ожидаемой усредненной структуры. ПМР-спектр МГМ-о-Ф отражает фракционный состав анализируемого продукта, что проявляется в усложненной форме линий спектра, их уширении и в возникновении дополнительных линий в спектре продукта. В случае ПМР-спектра

МГД-о-Ф некоторые сигналы протонов сдвинуты в сторону низкого поля по сравнению с аналогичным сигналом для МГМ-о-Ф. Для  $\text{H}_3\text{C}$ -группы в случае МГМ-о-Ф характерна область линий 1.818–1.835 м.д., где меньшее значение

соответствует  $\text{CH}_3$ -группе монометакрилового эфира гександиола, а  $\delta$  1.835 м.д. отвечает МГМ-о-Ф-н с  $n > 5$ . Константы взаимодействия в  $\text{H}_\text{A}(\text{H}_\text{B})-\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COR}$  равны  $J(\text{H}_\text{A}\text{H}_\text{B}) = 1.7$  Гц,  $J(\text{H}_\text{A}\text{CH}_3) = 1.7$  Гц и  $J(\text{H}_\text{B}\text{CH}_3) = 1.0$  Гц.

Таблица 1. Положение ИК-сигналов для объектов МГД-о-Ф и МГМ-о-Ф

Колебания	МГД-о-Ф		МГМ-о-Ф	
	Олигомер	Полимер	Олигомер	Полимер
$\nu \text{C}\equiv\text{C}$	2255	-	-	-
$\nu \text{C}\equiv\text{C}$	2150	-	-	-
$\nu \text{C}=\text{C}$	1620	1620	1629	-
$\delta_{\text{пл}} \text{C}-\text{H}$ в $(\text{CH}_2-\text{C}\equiv)$	1423	-	-	-
$\delta_{\text{пл}} \text{C}-\text{H}$ в $(=\text{CH}_2)$ ;	1400	-	1392	-
$\gamma_{\text{w}} \text{CH}_2(\text{C}\equiv)$	1360	1363	-	-
$\delta_{\text{пл}} \text{C}-\text{H}$ в $(=\text{CH}_2)$	1309	-	-	-
$\nu_{\text{s}} \text{CH}_2-\text{C}\equiv$	1000	-	-	-
$\delta_{\text{внепл}} \text{C}-\text{H}$ в $=\text{CH}_2$	809	-	833	-
$\gamma_{\text{R}} \text{CH}_2(\text{O})$	738	740	743	739
$\nu \text{C}-\text{C}$	-	689	-	687

Таблица 2.  $^1\text{H}$ - и  $^{13}\text{C}$ -химические сдвиги олигомеров МГД-о-Ф и МГМ-о-Ф

$\delta ^1\text{H}$ , м.д.			$\delta ^{13}\text{C}$ , м.д.		
МГД-о-Ф	МГМ-о-Ф	Группа	МГД-о-Ф	МГМ-о-Ф	Группа
1.93	1.82	$\alpha\text{-CH}_3$	18.63	18.75	$\alpha\text{-CH}_3$
4.91	4.05	$\text{OCH}_2$ мет	-	26.63	$\text{OCCCH}_2$
5.51	4.21	$\text{OCH}_2$ фтал	-	29.42	$\text{OCCCH}_2$
5.70	5.52	$\text{H}_\text{A}$	53.3	65.31	$\text{OCH}_2$ фтал
6.11	5.98	$\text{H}_\text{B}$	54.42	66.33	$\text{OCH}_2$ мет
7.63	7.55	$\text{H}_2$ ар	71.15	-	$\equiv\text{C}-\text{C}\equiv$
7.72	7.66	$\text{H}_1$ ар	75.53	-	$-\text{C}\equiv$
	1.35–1.43	$\text{OCCCH}_2$	126.92	125.69	$\text{H}_2\text{C}=\text{C}$
	1.56–1.72	$\text{OCCCH}_2$	130.43	129.94	$\text{C}_{4,5}$ ар
			130.43	129.94	$\text{C}_{4,5}$ ар
			132.42	132.24	$\text{C}_{3,6}$ ар
			133.14	133.61	$\text{C}_{1,2}$ ар
			136.99	137.78	$=\text{C}<$
			166.93	168.21	$\text{C}=\text{O}$ фтал
			167.22	169.32	$\text{C}=\text{O}$ мет

Примечание: мет – метакрилатная, фтал – фталатная, ар – ароматическая группы.

Характер сигналов для  $\text{CH}$ -протонов фенильного ядра позволяет предположить сильное взаимодействие в этой системе. Для  $\text{CH}_2$ -группы типичны сложные мультиплеты. Сигнал для  $\text{OCH}_2$ -протонов, соседних с фенильным ядром, несколько сдвинут в сторону низкого поля по сравнению с сигналом  $\text{OCH}_2$ -протонов, соседних с метакрилатной группой.

ЯМР  $^1\text{H}$ -спектр МГД-о-Ф подтверждает соответствие ожидаемой усредненной структуре. Введение в молекулу ОЭА групп типа  $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-$  вызывает заметное изменение положения сигнала для  $\text{OCH}_2$ -групп, соединенных с диацетиленовой группой, в сторону низкого поля по сравнению с аналогичным сигналом для его аналога МГМ-о-Ф. Возможно, это обусловлено тем, что  $\text{OCH}_2$ -протоны в МГД-о-Ф не компланарны с диацетиленовой группой и лежат в одной плоскости с  $\text{C}=\text{O}$ -группой, т.е. они более

экранированы, чем  $\text{OCH}_2$ -протоны у МГМ-о-Ф из-за сдвига электронного облака в сторону тройных связей [11]. В случае протонов  $\text{H}_\text{A}$  и  $\text{H}_\text{B}$  имеет место заметный сдвиг сигнала в сторону низкого поля у МГД-о-Ф, что, вероятно, обусловлено таким положением транс-протона  $\text{H}_\text{A}$  и протона  $\text{H}_\text{B}$ , когда они оказываются более экранированными из-за влияния  $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-$  группы.

В  $^{13}\text{C}$ -спектре ЯМР сигнал для  $-\text{OCH}_2$ -углерода в МГД-о-Ф сдвинут в сторону высокого поля по сравнению с МГМ-о-Ф (табл. 3) вследствие заметного влияния диацетиленовой группы на электронное состояние ядра  $\text{C}$  в  $\text{OCH}_2$ -группе. В спектре МГД-о-Ф появились сигналы, характерные для  $\equiv\text{C}-$  и  $\equiv\text{C}-\text{C}\equiv$ , и исчезли сигналы для внутренних  $-\text{CH}_2$ -групп, характерных для МГМ-о-Ф, что подтверждает соответствие химической структуры синтезированного продукта МГД-о-Ф ожидавшейся структуре.

Фракционный состав МГМ-о-Ф проявляется в усложненной форме линии для  $(\text{CH}_2)_n$  и их уширении. Область спектра  $^{13}\text{C}$  ЯМР для ароматических углеродов МГД-о-Ф близка к таковой для МГМ-о-Ф (табл. 3), т.е. диацетиленовая

группа мало влияет на электронное состояние этих ядер. Сигналы для  $\text{C}=\text{O}$  – групп в случае МГД-о-Ф несколько сдвинуты в сторону высокого поля по сравнению с МГМ-о-Ф (табл. 3).

Таблица 3. Химические сдвиги  $^{13}\text{C}$ - ЯМР для полимеров МГД-о-Ф и МГМ-о-Ф

$\delta$ , м.д.		Группа
МГД-о-Ф	МГМ-о-Ф	
18.1	19.0	$\alpha\text{-CH}_3$
-	26.2	$\text{CH}_2(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})$
-	28.6	$\text{CH}_2(\text{CH}_2\text{O})$
45.2	46.6	$>\text{C}<$
54.9	54.5	$(>\text{C}-)\text{CH}_2-(\text{C}<)$
-	62.5	$(\text{CH}_2)\text{CH}_2(\text{O})$
65.6	-	$\text{OCH}_2(\text{C}=\text{O})$
97.5	-	$\text{C}\equiv\text{C}$
119.0	-	$=\text{C}<$
128–135	129–134	C аром
169	171.0	$\text{C}=\text{O}$ фтал
177.0	176.0	$\text{C}=\text{O}$ мет

Примечание: мет – метакрилатная, фтал – фталатная, аром – ароматическая группы.

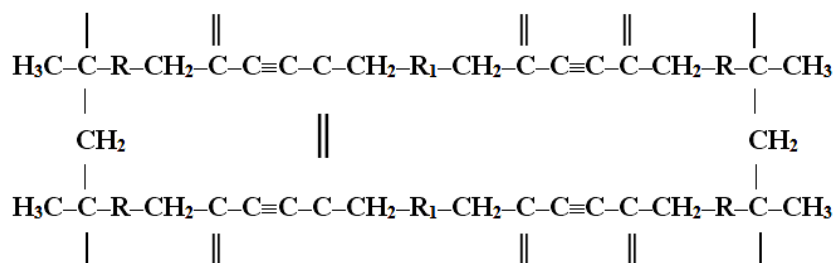
#### Полимеры МГД-о-Ф и МГМ-о-Ф

Плотности полимеров МГД-о-Ф и МГМ-о-Ф равны 1.333 и 1.198 г/мл, соответственно. Полимер МГМ-о-Ф является продуктом светло-желтого цвета, а полимер МГД-о-Ф имеет черный цвет, в тонком слое – с красноватым оттенком.

Черный цвет полимера МГД-о-Ф указывает на фундаментальные структурные изменения в ходе полимеризации МГД-о-Ф – образование трехмерной системы сопряженных связей в результате полимеризации по тройным связям по бикарбеновому механизму с образованием ениновой структуры. В случае олигомера МГМ-о-Ф подобного процесса не протекает (нет группы  $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-$ ), и цвет его полимера близок к цвету исходного олигомера.

ИК-спектры (табл. 1) этих полимеров отличаются от ИК-спектров соответствующих олиго-

меров некоторым уширением и сдвигом полос, а также изменением интенсивности полос, отвечающих уменьшению концентрации  $\text{H}_2\text{C}=\text{C}-$  группы в процессе полимеризации МГМ-о-Ф и увеличению концентрации  $\text{C}-\text{C}$ -связей в результате образования полиметакрилатных цепей. Следует отметить, что в отличие от МГМ-о-Ф в случае полимеризации МГД-о-Ф раскрываются как концевые двойные связи (они образуют полиметакрилатные цепи), так и сопряженные тройные связи  $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-$ , образующие макроцепи с системой сопряженных связей  $=\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}=\text{C}$ . То есть при полимеризации МГД-о-Ф образуются макроцепи двух типов, которые связаны между собой в единую пространственную сетку. В этой пространственной сетке можно выделить полиметакрилатную цепь и макроцепи с системой сопряженных связей типа:



Подобные полимеры мы назвали *бипрехмерными полимерами*. В процессе полимеризации по диацетиленовым группам могут образоваться кумуленовые структуры (полоса  $1920\text{ см}^{-1}$ , в ИК-спектре полимера МГД-о-Ф она отсутствует), в области  $2000\text{--}2260\text{ см}^{-1}$  ИК-спектр полимера МГД-о-Ф не содержит сигналов, т.е., по-видимому, образуется псевдосимметричная макроцепь по ениновому меха-

низму, для которой колебание связи  $-\text{C}\equiv\text{C}-$  не проявляется. Этот факт обуславливает более сложное изменение спектра полимера МГД-о-Ф. Исчезают характеристические полосы, связанные с исходной группой  $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-$  и концевыми двойными связями ( $810, 1310, 1400\text{ см}^{-1}$  для  $\text{CH}_2=$  (табл. 1)), но полоса для валентных колебаний  $\text{C}=\text{C}$  ( $1625\text{ см}^{-1}$ ) не исчезает, поскольку при раскрытии сопряженных тройных

связей диацетиленовой группы образуются двойные связи (в случае МГМ-о-Ф они практически исчезают); имеет место некоторое уширение и сдвиг полос (табл. 1). Помимо указанных в табл. 1 сигналов для полимера МГД-о-Ф наблюдали сигналы 1720, 1595, 1575, 1487, 1437, 1253, 1123, 1103, 1057, 1030, 974, 940, 700  $\text{см}^{-1}$  и для полимера МГМ-о-Ф – сигналы 1720, 1593, 1575, 1479, 1460, 1448, 1291, 1170, 1127, 1067, 1038, 984, 960, 700, 653  $\text{см}^{-1}$ , характерные для разных форм колебаний других групп остова сетки.

Из совокупности ИК-спектроскопических данных следует вывод о глубоких изменениях в наборе разрешенных поворотных изомеров в звеньях битрехмерной сетки полимера МГД-о-Ф вследствие понижения гибкости звеньев как результат влияния формирующихся в ходе трехмерной полимеризации МГД-о-Ф по тройным связям дополнительных химических узлов и образования сопряженных связей. Происходит отбор конформаций, отвечающих иной упаковке цепей у полимера МГД-о-Ф по сравнению с его аналогом МГМ-о-Ф и, по-видимому, имеет место обеднение набора возможных конформеров. По данным ИК-спектроскопии степень превращения по двойным связям в случае полимеризации МГМ-о-Ф при 293 К составляет 90-91%, а МГД-о-Ф – 80%. После термообработки образцов в течение 16 ч при 383–423 К степень превращения по двойным связям в обоих случаях составляет более 95%.

При анализе ЯМР-спектров полимера МГД-о-Ф, полученных методом ЯМР  $^{13}\text{C}$  ВР ТТ (ВР – высокое разрешение, ТТ – твердое тело), выявляется, что они содержат сигналы, характерные для ениновых групп и непрореагировавших диацетиленовых групп. Метакрилатные группы в МГМ-о-Ф и МГД-о-Ф прореагировали практически до конца (исчезновение сигналов  $\delta = 126\text{--}127$  м.д. ( $\text{H}_2\text{C}=\text{C}$ ) и  $136\text{--}138$  м.д. (для  $(\text{H}_3\text{C})\text{C}=\text{C}$ ). Сигналы  $\delta = 45.2$  м.д. (C) и  $54.4\text{--}56.2$  м.д. ( $(\text{C})\text{CH}_2(\text{C})$ ) указывают на формирование поли-(мет)акрилатных цепей. Сигнал для  $\text{C}=\text{O}$ -углерода у мономера ( $167\text{--}169$  м.д.) сильно сдвигается в сторону низкого поля ( $\delta$   $176\text{--}178$  м.д.) для полимера вследствие исчезновения сопряжения  $\text{H}_2\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$  (олигомер) и образования звена  $\text{H}_2\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{O}$  (полимер). Сигналы для  $\text{OCH}_2$ -углеродов (олигомер) в случае полимера проявляются в виде широкого пика  $\delta = 65\text{--}66$  м.д. (МГД-о-Ф) и  $62.5$  (МГМ-о-Ф). Для МГД-о-Ф типично исчезновение сигналов  $71.15$  и  $75.53$  м.д. ( $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-$ ) и возникновение сигналов  $\delta$   $97.5\text{--}98$  м.д. (группа  $=\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}=\text{C}$ ) и  $118.2\text{--}120.7$  м.д. (группа  $=\text{C}-$ ), указывающее на образование ениновых макроцепей с системой сопряжения, что коррелирует с результатами ИК-спектроскопи-

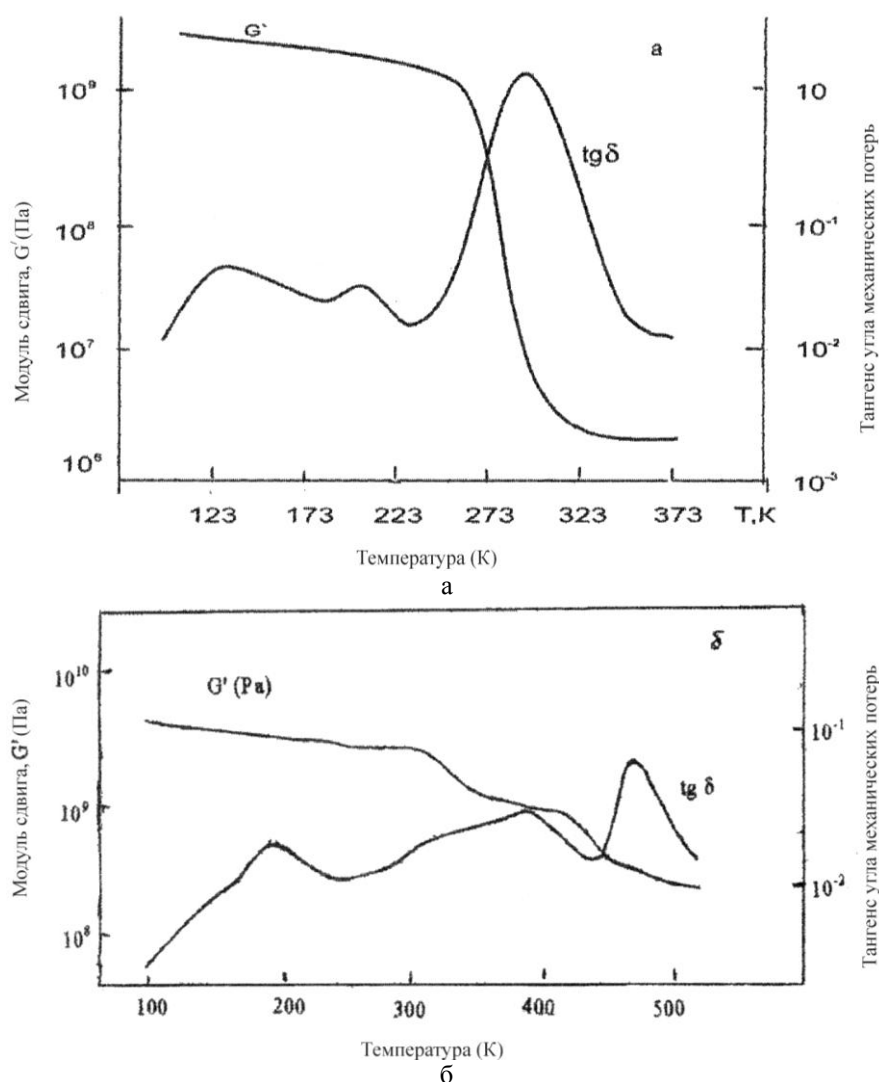
ческого исследования и наблюдением визуального факта перехода красный (олигомер) → черный цвет (полимер). Сигнал, присущий кумуленовой группе  $-\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{C}-$ , отсутствует. Наблюдаемое уширение и асимметричность сигналов в  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектрах для полимеров обусловлены влиянием дисперсии химических сдвигов вследствие химического и стереохимического эффектов соседей из-за влияния различий в конфигурации, возможности образования различных стереоизомеров и микроструктурной неоднородности. Например, асимметричность резонансной линии для  $\alpha\text{-CH}_3$ -группы указывает на присутствие в полиметакрилатных цепях изотактических ( $\delta \sim 25$  м.д.), гетеротактических ( $\delta \sim 19$  м.д.) и синдиотактических ( $\delta \sim 17$  м.д.) структур.

Итак, согласно ЯМР-исследованию, в случае МГД-о-Ф в системе образуется остов структуры полимера МГД-о-Ф с двумя сетками различной природы – полиметакрилатная и сопряженная. Естественно, сетка сопряженных макроцепей влияет на поведение полиметакрилатной сетки, что проявляется в реакции на механические и другие силовые воздействия на подобный полимер.

Подтверждением присутствия или отсутствия в макротеле полимера цепей с системой сопряжения являются результаты, полученные методом ЭПР. Как и ожидалось, в случае полимера МГМ-о-Ф система сопряженных связей отсутствует. В случае же полимера МГД-о-Ф метод ЭПР подтвердил присутствие системы сопряженных связей. Для него наблюдали широкую резонансную линию без ее расщепления. Значение g-фактора близко к значению g-фактора несвязанного электрона ( $g \sim 2.00232$ ), полуширина линии  $\Delta\text{H}_{1/2} = 65$  Гс, концентрация парамагнитных частиц равна  $2.7 \times 10^{17}$  спин/гр. Центральная часть линии описывается уравнением Лоренца, а по краям – уравнением Гаусса, т.е. форма линии является промежуточной между лоренцевой кривой (типична для парамагнитных частиц в медленно меняющихся различных локальных магнитных полях) и гауссовой кривой. Таким образом, ЭПР-метод подтвердил сделанное выше предположение о присутствии макроцепей с системой сопряженных связей в случае полимера МГД-о-Ф.

Рассмотрим релаксационные свойства полимеров МГМ-о-Ф и МГД-о-Ф.

Для обоих типов полимеров температурная зависимость модуля  $G'$  имеет ниспадающий характер с ростом температуры: при  $T < 130$  К значения модуля  $G'$  сравнительно близки между собой ( $G' = 5.8$  ГПа для полимера МГД-о-Ф и  $4.2$  ГПа для полимера МГМ-о-Ф при  $T = 105$  К), затем при  $T > 250\text{--}300$  К кривые начинают заметно расходиться (рисунок).



Температурная зависимость модуля сдвига  $G'$  и тангенса угла механических потерь  $\text{tg } \delta$  для полимеров МГМ-о-Ф (а) и МГД-о-Ф (б).

Значения  $G'$  для полимера МГМ-о-Ф лежат существенно ниже, чем для полимера МГД-о-Ф вследствие проявления релаксационных процессов (размораживание движения участков мак-

роцепей остова сетки), заторможенных у битрехмерного полимера МГД-о-Ф. Для этих полимеров наблюдали следующие температурные области проявления релаксационных процессов:

$T_{\text{перехода}}, \text{K}$	$T_{\gamma}, \text{K}$	$T_{\beta'}, \text{K}$	$T_{\beta}, \text{K}$	$T_{\beta_m}, \text{K}$	$T_{\alpha}, \text{K}$
МГМ-о-Ф	130–135	195–205	—	—	295–305
МГД-о-Ф	145–155	200–210	330–340	390–400	475–485

Релаксационный переход  $T_{\gamma} = 131 \text{ K}$  обусловлен молекулярным движением в форме колебательно-вращательного движения метильных групп. Релаксационный  $\beta'$ -процесс вызван движением в олигомерном блоке фенильного ядра и других групп.

Размораживание движения полиметакрилатных звеньев ( $\beta$ -процесс) для полимера МГМ-о-Ф сливается с  $\alpha$ -процессом, в случае же полимера МГД-о-Ф  $\beta$ -процесс проявляется в области 330–340 K, и факт сдвига  $T_{\beta^-}$ ,  $T_{\beta_m^-}$  и  $T_{\alpha^-}$  переходов в сторону более высоких  $T$  обусловлен затормаживающим влиянием участков макроцепей с системой сопряженных связей. Влияние этой системы связей является причиной снижения интенсивности молекулярных движе-

ний ( $\gamma$ -,  $\beta'$ -,  $\beta$ -,  $\beta_m$  и  $\alpha$ -), сдвига  $T$ -переходов в сторону высоких температур и роста значений модуля  $G'$ , т.е. имеет место ужесточение структуры трехмерного полимера. Проявление  $\beta_m$ -процесса связано с размораживающимся движением участков остова сетки, связанных между собой межцепными взаимодействиями.  $\alpha$ -Процесс есть результат сегментального движения в остове полимеров. Отметим, что в диапазоне  $T = 120\text{--}570 \text{ K}$  величина  $G'$  у полимера МГМ-о-Ф уменьшается примерно на три порядка (от  $4.2 \times 10^9$  до  $3 \times 10^6 \text{ Па}$ ), а у полимера МГД-о-Ф примерно на один порядок (от  $5.8 \times 10^9$  до  $3.4 \times 10^8 \text{ Па}$ ) (рисунок).

Итак, из динамических механических свойств полимеров МГМ-о-Ф вытекает, что в темпе-

ратурном интервале 93–373 К имеет место реализация трех релаксационных процессов, а у полимера МГД-о-Ф – пяти процессов, свидетельствующих о проявлении различных форм молекулярного движения. Уширение линий  $\text{tg } \delta$  от  $T$  обусловлено как ММР в олигомере, так и ММР, возникающим в процессе свободнорадикальной полимеризации МГМ-о-Ф и МГД-о-Ф.

Изучение температурной зависимости низкочастотной скорости звуковых волн  $G_t$  для обоих полимеров подтвердило наличие вышеописанных релаксационных процессов, отвечающих размораживанию молекулярного движения метильных групп, этиленоксидных групп, фе-

нильных ядер и других групп в структуре остова полимеров. Оценка значений энергии активации в области  $\beta'$ - и  $\alpha$ - дает величины  $E_{\beta'} = 65$  кДж/моль и  $E_{\alpha} = 254$  кДж/моль. Величины  $\text{tg } \delta$  для  $\alpha$ -процесса указывают на интенсивное крупномасштабное движение участков сетки в полимере МГМ-о-Ф.

Поведение полимеров МГМ-о-Ф и МГД-о-Ф в условиях одноосного растяжения и сжатия также заметно отличается. Значения модуля упругости  $E$ , предельного напряжения  $\sigma$  и относительной деформации  $\varepsilon$  при разрушении приведены в табл. 4.

Таблица 4. Деформационно-прочностные и адгезионные свойства полимеров МГД-о-Ф и МГМ-о-Ф

Предельное напряжение, МПа	Относительная деформация, %	Модуль упругости, МПа	Сопротивление	
			на отрыв, МПа	при сдвиге, МПа
Растяжение			15.4/9.1	2.9/4.7
48/3.2*	1.04/15	4880/32		
Сжатие**				
121(132)/20(30.1)	8/33.5	1880/37.5(41.6)		

\* Числитель – полимер МГД-о-Ф, знаменатель – полимер МГМ-о-Ф.

\*\* В скобках – условное предельное напряжение и условный модуль.

Различие параметров связано с влиянием сформировавшихся в процессе полимеризации МГД-о-Ф макроцепей с системой сопряженных связей на механические свойства полимера. В случае полимера МГД-о-Ф очевидно заметное возрастание  $E$  и  $\sigma$  и уменьшение  $\varepsilon$  вследствие ужесточающего влияния макроцепей с системой сопряженных связей и увеличения числа сшивок, что приводит к уменьшению молекулярной подвижности и обеднению набора доступных поворотных изомеров по сравнению с полимером МГМ-о-Ф. Последний при температуре испытания 288–295 К находится в переходной области, а полимер МГД-о-Ф – стеклообразной, что и проявляется в поведении этих полимеров в условиях одноосного деформирования. В работах [6, 12] также показано заметное возрастание модуля упругости для трехмерных полимеров на основе 1,6-диакрилоил- и 1,6-диметакрилоил-гексадиина.

Адгезионные свойства исследуемых полимеров МГМ-о-Ф и МГД-о-Ф характеризовали сопротивлением на отрыв и сдвиг. Было показано, что полимеры МГД-о-Ф обладают хорошей адгезионной способностью к стали, причем с течением времени адгезионная прочность нарастает при хранении склейки при комнатной температуре.

Из результатов термогравиметрического анализа (ТГА) и дифференциального термического анализа (ДТА) для полимеров МГМ-о-Ф и МГД-о-Ф для случая термодеструкции на воздухе следует, что температура начала разложения у обоих полимеров равна 430–440 К, но кривые ТГА по виду различаются между собой:

для полимера МГМ-о-Ф она имеет S-образный вид с одним перегибом, а кривая ТГА у полимера МГД-о-Ф характеризуется двумя перегибами (три стадии термодеструкции) в области  $T \sim 525$ –550 К и 690–755 К.

В случае полимера МГД-о-Ф при 415–425 К начинается интенсивный экзотермический процесс ( $T_{\text{макс}} = 526$  К), вызванный реакциями деполимеризации и структурирования, в которых участвуют тройные связи. Начало интенсивного экзотермического процесса в случае полимера МГМ-о-Ф имеет место в области 500–505 К (реакция окисления) с  $T_{\text{макс}} = 531$  К, т.е. в отсутствие тройных связей он сдвинут в сторону более высоких температур. У обоих полимеров выше 540–570 К протекает ряд экзотермических и эндотермических реакций, связанных с термоокислительной и другими реакциями; полимер МГМ-о-Ф при 800 К разлагается на 100%, а полимер МГД-о-Ф при 995 К разлагается на 85.2%, образуя коксовый остаток. В отсутствие макроцепей с системой сопряженных связей (полимер МГМ-о-Ф) коксовый остаток отсутствует. Температуры 25% и 50% потери массы равны 558 и 698 К (полимер МГД-о-Ф), 538 и 615 К (полимер МГМ-о-Ф). Участки с сопряженными ениновыми связями способны при высоких температурах к реакциям образования термостойких полисопряженных систем (по типу конденсированных ароматических систем). Характер кривых ДТА и ТГА свидетельствует о том, что при термоокислительной деструкции полимеров МГД-о-Ф и МГМ-о-Ф протекает ряд чередующихся эндо- и экзотермических реакций окисления, разрыва



связей с выделением летучих продуктов деструкции и структурирования. Эффективные энергии активации процесса термоокислительной деструкции равны 49, 103, 155 кДж/моль (полимер МГД-о-Ф) для 1, 2 и 3 стадий процесса и 42.17 кДж/моль (полимер МГМ-о-Ф).

Для термической деструкции (пиролиз) полимеров МГМ-о-Ф и МГД-о-Ф характерно, что эффективные энергии активации у первого ( $E_{\text{эф}}^1 \sim 99$  кДж/моль,  $E_{\text{эф}}^2 \sim 166$  кДж/моль) выше, чем у второго полимера ( $E_{\text{эф}}^1 \sim 68$  кДж/моль,  $E_{\text{эф}}^2 \sim 70$  кДж/моль) и для полимера МГМ-о-Ф различие в значениях  $E_{\text{эф}}$  для первой и второй стадий более существенно. У полимера МГД-о-Ф кривая ТГА имеет два перегиба, коксовый остаток при  $T = 770$  К составил  $\sim 20\%$ , среди продуктов деструкции наблюдали  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_3\text{H}_4$  и другие продукты.

Скорости распространения пламени были 0.6 см/мин (полимер МГМ-о-Ф) и 1.3 см/мин (полимер МГД-о-Ф), т.е. последний сгорает быстрее первого полимера в два раза.

Таким образом, нами показано, что в процессе неравновесной конденсационной полимеризации образуются продукты (МГМ-о-Ф и МГД-о-Ф), характеризующиеся фракционным составом, зависящим от условий введения реагентов в реакционную зону. В процессе полимеризации МГД-о-Ф формируется *битрехмерный полимер*, содержащий полиметакрилатные цепи и макроцепи с системой сопряженных связей. Присутствие последней оказывает заметное влияние (снижение гибкости остова полимера) на комплекс физико-механических и других свойств полимера МГД-о-Ф.

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. Сивергин Ю.М., Перникис Р.Я., Киреева С.М. Поликарбонатметакрилаты. Рига: Зинатне, 1988. 213 с.
2. Сивергин Ю.М., Усманов С.М. Синтез и свойства олигоэфир(мет)акрилатов. М.: Химия, 2000. 420 с.
3. Оськина О.Ю., Сивергин Ю.М., Павлова О.В., Киреева С.М., Мисин В.М., Черкашин М.И. Исследование полиэфирдиметакрилатов с системой сопряженных связей // Высокомолек. соединения. 1990. Т. 32А. № 2. С. 280–285.
4. Сивергин Ю.М., Оськина О.Ю., Кочервинский В.В., Черкашин М.И. Процессы диэлектрической релаксации в диацетиленсодержащих ди(мет)акрилатах // ДАН СССР. 1989. Т. 305. № 2. С. 379–382.
5. Оськина О.Ю., Усманов С.М., Сивергин Ю.М. Диэлектрическая релаксация в некоторых диацетиленовых производных // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. № 8. С. 2209–2215.
6. Сивергин Ю.М., Нижегородов В.В., Оськина О.Ю., Павлова О.В., Перепечко И.И., Черкашин М.И. Структура и свойства битрехмерных полимеров // Высокомолек. соединения. 1992. Т. 34А. № 2. С. 37–44.
7. Ломакин С.М., Павлова О.В., Оськина О.Ю., Сивергин Ю.М., Заиков Г.Е. Термическая деструкция сетчатых полидиметакрилатов с системой сопряженных связей // Хим. физика. 1993. Т. 12. № 10. С. 1393–1398.
8. Сивергин Ю.М., Ярыгина Н.Ю., Оськина О.Ю. Битрехмерные полимеры и скорость их сгорания // Высокомолек. соединения. 1995. Т. 37Б. № 3. С. 515–517.
9. Lomakin S.M., Pavlova O.V., Os'kina O. Yu., Sivergin Yu.M., Zaikov G.E. Thermal degradation of net polymethacrylates based on oligomers with conjugated acetylene groups // Polymer degradation and stability. 1992. V. 37. P. 217–221.
10. Сивергин Ю.М., Рубан Л.В., Ярыгина Н.Ю. Термоокислительная деструкция и горение полимеров // Хим. физика. 1998. Т. 17. № 5. С. 98–101.
11. Сивергин Ю.М., Станкевич И.В. О структуре некоторых олигоэфиракрилатов // Пластические массы. 2005. № 5. С. 35–37.
12. Kato J., Kuroda Y., Nakamura K. Graft polymerization of 1,6-diacrylate-2,4-hexadiyne from titanium oxide and its application to high modulus materials // Kobunshi Ronbunshu. 1990. V. 47. № 12. P. 997–1000.
13. Fomina L., Fomin S., Ogawa T. Studies on diacetylenic vinyl compounds // Polym. Bull. 1995. V. 34. № 5. P. 547–554.
14. Burillo G., Ogawa T. Studies on diacetylenic vinyl compounds. I. Phenyl-4'-vinylphenyl butadiyne // Polym. Bull. 1986. V. 16. № 4. P. 257–262.
15. Navarro R.E., Ogawa T. Effect of diphenylbutadiyne on the free radical polymerization of vinyl monomers in solution // J. Polym. Sci. Part B. Polym. Chem. 1989. V. 27. № 7. P. 2143–2149.
16. Hwang J.S., Ogawa T. ESR studies of the interaction of propagating radicals with diacetylenes // Polym. Bull. 1990. V. 23. № 2. P. 239–245.
17. Burillo G., Carreon P., Ogawa T., Sotelo M., Navarro R.E. Studies on diacetylenic vinyl compounds. V. Diacetylene-containing methacrylates // Polym. Comm. 1991. V. 32. № 8. P. 248–250.
18. Fomin S., Neyra R., Ogawa T. Diacetylene containing polymers. 5. Synthesis and characterization of high-molecular-weight diacetylenic-containing polyesters // Polymer J. 1994. V. 26. № 5. P. 845–850.



19. Garcia M., Fomina L., Fomine S. Electronic structure evolution of neutral and dicationic states of conjugated polymers and their band gap // *Synth. Metals*. 2010. V. 160. № 23-24. P. 2515–2519.

20. Щеголихин А.Н. Исследование динамики твердофазных реакций и структурных переходов в органических кристаллах методами колебательной спектроскопии: дис. ... канд. хим. наук. М.: ИБХФ РАН, 2011. 142 с.

## THE INFLUENCE OF THE DIACETYLENIC GROUP ON THE PROPERTIES OF THREE-DIMENSIONAL POLYMERS

**Yu.M. Sivergin<sup>@</sup>, S.M. Kireeva**

*N.N. Semenov Institute of Chemical Physics RAS, Moscow, 119991 Russia*

<sup>@</sup>Corresponding author e-mail: [oligoacrylate@chph.ras.ru](mailto:oligoacrylate@chph.ras.ru)

*This paper describes the synthesis and the study of oligomers of bis(methacryloyl-oxy-1-hexamethylene-6-oxy)-ortho-phthaloyl (MHM-o-Ph) and its analog bis(methacryloyl-oxy-1-hexa-2,4-diyne-6-oxy)-ortho-phthaloyl (MHD-o-Ph) containing conjugated triple bonds in the oligomeric block. Besides the properties of polymers based on these oligomers were investigated. The polymerization of MHD-o-Ph conditions the formation of a bi-three-dimensional polymer, the skeleton of which contains a three-dimensional network of polymethacrylate macrochains and a network with a system of conjugated bonds. This system significantly affects the complex of the polymeric properties.*

**Keywords:** synthesis, oligoesteracrylate, diacetylene dimethacrylate, structure, bi-three-dimensional polymer, physico-mechanical properties.